

К. В. НЕЛЬСОН

**С — Н-КОЛЕБАНИЯ В ПОЛИИЗОБУТИЛЕНЕ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 XII 1953)

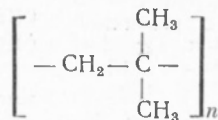
Колебательные спектры больших молекул еще недостаточно изучены, причем интерпретация их наталкивается на значительные трудности. Поэтому выявление различных закономерностей в спектрах высокополимеров рационально вести последовательно, начиная с самых низкомолекулярных форм.

В настоящей работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния полиизобутилена со степенями полимеризации $n = 2, 3, 4, 5$ и $n \approx 16$. Приготовление таких монодисперсных фракций представляет большие трудности* и практически осуществимо только для низкомолекулярных форм.

Спектры снимались на построенном нами стеклянном двухпризменном спектрографе со средней дисперсией 32 Å/мм в области 4961 — 5025 Å при неизменной температуре $\sim 30^\circ$. В качестве возбуждающего света служила линия ртути λ_{Hg} 4358 Å.

В полученных спектрах димера, тримера, тетрамера и пентамера изобутилена, а также полимера со средним молекулярным весом 800 рассматривается участок от 2800 до 3000 cm^{-1} . В этом интервале расположены частоты С — Н-колебаний в группах —СН₂— и —СН₃.

Как уже было показано (1), в результате полимеризации изобутилена, начиная с низкомолекулярных форм, образуются полимерные молекулы вида



с двойной связью С = С на конце цепи.

Из табл. 1 видно, что при возрастании молекулярного веса значення частот валентных С — Н-колебаний в полиизобутилене практически остаются неизменными.

* Эти препараты были приготовлены на кафедре органической химии Военно-медицинской академии им. Кирова проф. Я. М. Слободиним.

Таблица 1

n	ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	ν_3, cm^{-1}	ν_4, cm^{-1}
2	2863	2907	2953	2988
3	2867	2905	2954	—*
4	2863	2904	2953	2989
5	2864	2904	2953	2989
16	2868	2904	2952	2989

* В тримере частота ν_4 , повидимому, также имеется, но измерить ее с уверенностью не удалось

Путем тщательно выполненного микрофотометрирования спектров* образцов с различной длиной полимерной цепочки выявлено перераспределение интенсивностей частот С—Н-колебаний. Микрофотограммы, представленные на рис. 1, показывают, что при возрастании степени полимеризации в распределении интенсивностей наблюдаются существенные изменения.

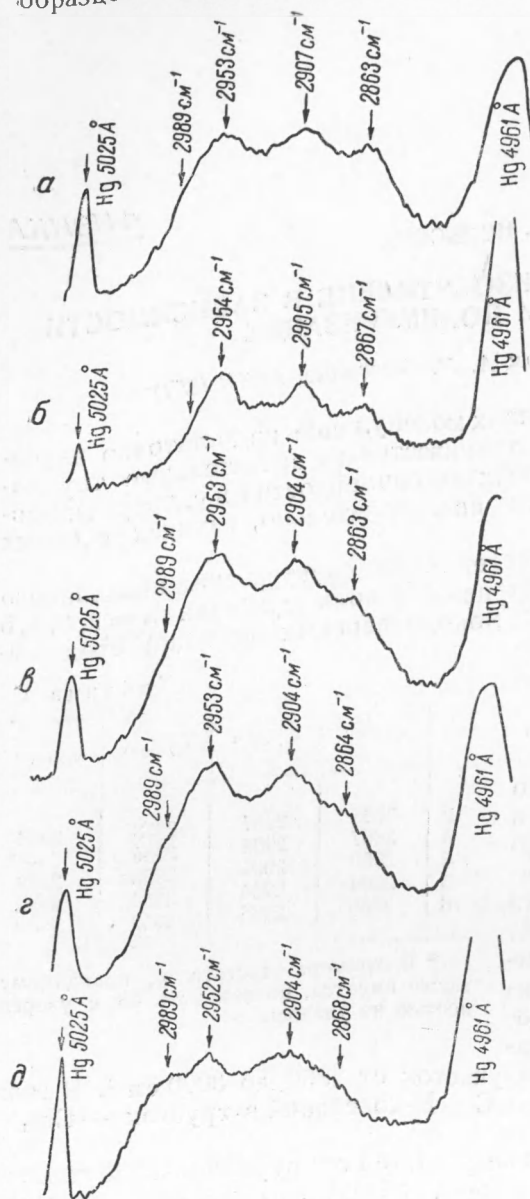


Рис. 1. Микрофотограммы спектров С—Н-колебаний в полиизобутиленах с различной степенью полимеризации n . а — $n=2$; б — $n=3$; в — $n=4$; г — $n=5$; д — $n \approx 16$

быть объяснена пропорциональностью интенсивностей соответствующих колебаний числу рассеивающих —СН₂— и —СН₃—групп в единице объема.

Вследствие того, что спектр полиизобутилена в области 2800—3000 см⁻¹ имеет сложную структуру, так как сюда наряду с

Характерно, что все указанные в табл. 1 частоты расположены на сильном фоне, который, возможно, представляет собой набор частот С—Н-колебаний для различных промежуточных положений групп —СН₂— и —СН₃ при вращательно-колебательном заторможенном движении вокруг единичных связей С—С.

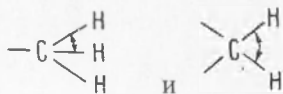
Из последовательного рассмотрения микрофотограмм спектров полиизобутилена со степенями полимеризации $n = 2, 3, 4, 5$ (см. рис. 1, а — г) видно, что максимум ν_1 при нарастании полимерной молекулы закономерно убывает по сравнению с максимумами ν_2 и ν_3 , которые практически не меняют своей интенсивности.

Из сравнения г ($n=5$) и д ($n \approx 16$) следует, что и при изменении степени полимеризации в 3 раза наблюдается та же закономерность, т. е. максимум, соответствующий частоте ν_1 , в спектре полиизобутилена с $n \approx 16$, ослаблен настолько, что на микрофотограмме его уже не видно. В то время как максимум ν_1 с ростом n ослабевает, максимум ν_4 становится все более отчетливым и при $n \approx 16$ имеет интенсивность, почти равную интенсивности ν_2 и ν_3 .

Наблюдаемая закономерность, очевидно, не может

* Микрофотограммы получены на регистрирующем микрофотометре в ЛФТИ АН СССР Н. Н. Ефремовым, за что выражаем ему благодарность.

валентными С — Н-колебаниями попадают обертоны деформационных колебаний



в настоящее время затруднительно дать изложенным экспериментальным фактам однозначную интерпретацию.

Одно из возможных объяснений может быть сделано, исходя из представлений о поворотной изомерии: если предположить, что ν_1 интенсивнее от транс-изомеров, а ν_4 — от изогнутых, закономерное изменение интенсивностей объясняется увеличением статистического веса изогнутых изомеров при удлинении цепочки полиизобутилена. Это согласуется с тем, что длинные цепочки сильнее закручены, нежели короткие (2).

Благодарю чл.-корр. АН СССР Е. Ф. Гросса за внимание к работе и проф. М. В. Волькенштейна за ценные критические замечания.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
14 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон, Я. М. Слободин, ДАН, **75**, № 5, 697 (1950). ² В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ДАН, **67**, № 1, 49 (1949).